

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 0 6 4 1 6

(43) 公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 8 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶

C01B 31/04

識別記号

101

庁内整理番号

B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 9 8 8 1

(22) 出願日 平成 6 年 (1 9 9 4) 1 月 2 0 日

(71) 出願人 0 0 0 2 1 9 5 7 6

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山 1 丁目 2 番 3 号

(72) 発明者 牧野 真一

静岡県御殿場市川島田 9 2 9 - 1 8

(74) 代理人 弁理士 高畑 正也

(54) 【発明の名称】 黒鉛質超微粉の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 窒素吸着比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子性状の黒鉛質超微粉を製造する方法を提供する。

【構成】 He または CO もしくはこれら混合ガスの雰囲気系により内圧 $2 \sim 19\text{ Torr}$ に保持された減圧容器内において、炭素材料をアーク放電によって気化させ、気化した炭素蒸気を冷却凝固する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 He または CO もしくはこれら混合ガスの雰囲気系により内圧 2 ～ 1 9 Torr に保持された減圧容器内において、炭素材料をアーク放電によって気化させ、気化した炭素蒸気を冷却凝固することを特徴とする黒鉛質超微粉の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の方法による窒素吸着比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子性状を備えた黒鉛質超微粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、黒鉛質超微粉の製造方法に係り、特に窒素吸着比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子性状を備える新規な黒鉛質超微粉を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、炭素質の微粉としては炭化水素原料を気相で熱分解して得られるカーボンブラックが良く知られており、黒色顔料、ゴム製品の補強材あるいはプラスチック等の導電性フィラーとして汎用されている。カーボンブラックの粒子性状は、製造プロセスや発生条件によって多様に変化するが、チャンネル法のような特殊の製法を除き、工業的に生産される品種の窒素吸着比表面積は導電性フィラーとされる最高水準のもので $200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。また、カーボンブラックの粒子は、黒鉛結晶子がランダムに重なり合った炭素質のアモルファス内部構造を呈するため電気伝導性の面では物性的に好ましくない。

【0003】 これに対し、黒鉛は層状に発達した黒鉛結晶を有しているため炭素質のカーボンブラックに比べて電気伝導性は かに優れている。ところが、黒鉛はカーボンブラックのように微粉末状態で製造することができない関係で、微粉末とするためには二次的な機械的粉砕によらねばならない。この粉砕処理には相当の設備費用と煩雑な工程を要するうえに、粉砕粒度には限度があり、カーボンブラックと同等程度の微粒子状態に均一粉砕することは困難である。

【0004】 また、カーボンブラックを二次的に熱処理することによって炭素質から黒鉛質に転化させる方法も知られているが、カーボンブラックは結晶構造的に難黒鉛化性であるため、 2000°C 以上の高温域においても短時間内に黒鉛構造に移行させることはできず、高い処理コストが必要となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記の実情に鑑み、カーボンブラックと同等以上の粒子性状を有する黒鉛質の微粉末を製造する方法について研究を重ねた結果、炭素材料を特定の雰囲気ならびに減圧下にアーク放電させ、その炭素蒸気を冷却凝固させると窒素吸着比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越える超微粉性状の黒鉛質粉末

が得られることを確認した。

【0006】 本発明は前記の知見に基づいて開発されたもので、その目的は、窒素吸着比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子性状を有する黒鉛質超微粉の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するための本発明による黒鉛質超微粉の製造方法は、He または CO もしくはこれら混合ガスの雰囲気系により内圧 2 ～ 1 9 Torr に保持された減圧容器内において、炭素材料をアーク放電によって気化させ、気化した炭素蒸気を冷却凝固することを構成上の特徴とする。

【0008】 本発明において、原料となる炭素材料はとくに種類や製造履歴に限定されるものではないが、好ましくは電気伝導性の良好な人造黒鉛棒を対極とし、このギャップ間にアーク放電させる方法が採られる。アーク放電を用いる理由は、炭素材料の気化に必要な 4000°C 以上の温度が容易に得られ、かつ単位消費電力当たりの炭素蒸発量が高いためである。

【0009】 アーク放電させる減圧容器の内部は、He または CO もしくはこれら混合ガスの雰囲気とする。He は Ar 等の不活性ガスに比べて加熱時における炭素材料の蒸発速度が速い。また、CO や CO_2 でも He と同等あるいはそれ以上の炭素蒸発速度が得られるが、 CO_2 雰囲気の場合には $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$ の反応によって炭素材料の一部がガス化するため、回収される黒鉛超微粉量が減少する結果を招く。したがって、He、CO またはこれら両者の混合ガスを用いる場合に生産性が増大する。また、これらの雰囲気系により減圧容器の内圧を 2 ～ 1 9 Torr に保持することも本発明の重要な要件となる。内圧が 2 Torr 未満となるとグロー放電現象が発生して炭素の蒸発速度が大幅に減退し、1 9 Torr を越えると得られる黒鉛超微粉の窒素吸着比表面積が急激に低下する。

【0010】 本発明の実施には、図 1 に示す装置が好適に用いられる。この装置構造は、下部にバルブ 2、流量計 3 を介して He または CO の雰囲気ガスボンベ 4 に接続するガス供給ライン 5 と、上部に圧力調整バルブ 6 を介して真空ポンプ 7 を備えるバッグフィルター構造の冷却回収装置 8 に連通する導出管 9 とを具備した減圧容器 1 の内部に、電源 10 に接続する水冷式の黒鉛電極棒 11、12 が対極端面間にギャップを設けてセットされている。操作は、減圧容器 1 の内部に He、CO またはこれらの混合ガスを流入し、この雰囲気系において内圧を 2 ～ 1 9 Torr の範囲に保持したのち、黒鉛電極棒 11、12 のギャップ間にアーク放電させて電極を 4000°C 以上の高温に加熱し、炭素蒸気を気化させる。気化した炭素蒸気は導出管 9 を通って冷却回収装置 8 に導かれ、急冷再凝固されて捕集される。

【0011】 上記の工程で捕集された黒色微粉末は、窒

3

素吸着比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の粒子性状を有しており、X線回折による結晶構造は面間隔 (d_{111}) が $0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ と黒鉛結晶と同等である。因みに、黒鉛の結晶面間隔は 0.3357 nm 、カーボンブラックの結晶面間隔は 0.35 nm 以上である。

【0012】

【作用】本発明によれば、雰囲気系がHeまたはCOもしくはこれら混合ガスで、かつ内圧が $2 \sim 19 \text{ Torr}$ 範囲の減圧容器内で炭素材料をアーク放電させ、気化した炭素蒸気を冷却凝固することにより、窒素吸着比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える黒鉛質超微粉を効率よく製造することができる。特に減圧容器の内圧を $2 \sim 19 \text{ Torr}$ の比較的低い減圧域に設定する条件選択は重要で、この範囲を外れる内圧では窒素吸着量が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える黒鉛質超微粉を得ることはできない。

【0013】このようにして製造された黒鉛質超微粉は、通常品種のカーボンブラックを越える窒素吸着比表面積を有するうえに、黒鉛結晶構造を呈する新規な粒子性状を保有している。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と対比して具体的に説明する。

項目\例No.	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
減圧容器の内圧(Torr)	2	5	10	19	1	40
回収粉末量(g/min)	0.492	0.502	0.490	0.498	0.002	0.501
窒素比表面積(m^2/g)	852	656	572	412	—	218
結晶面間隔(nm)	0.3358	0.3360	0.3363	0.3361	—	0.3358

【0018】表1の結果から、実施例1～4で得られた粉末はいずれも窒素吸着比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える超微粒子性状を有し、面間隔は黒鉛結晶と同等であった。これに対し、減圧容器の内圧が 1 Torr の比較例1では低圧のためにグロー放電現象が発生して回収粉末が極く少なく、粉末の評価ができなかった。また、減圧容器の内圧が 40 Torr の比較例2では窒素吸着比表面積が $400 \text{ m}^2/\text{g}$ に遠く及ばなかった。

【0019】

【発明の効果】以上のとおり、本発明に従えば黒鉛結晶構造を有しながら $400 \text{ m}^2/\text{g}$ を越える粒子性状を有する新規な黒鉛質超微粉を効率よく製造することができる。したがって、得られた黒鉛質超微粉は、付加価値の高い導電性フィラー、高性能潤滑材など、特殊用途の原材料として有用性が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に使用される製造装置を示した略

4

【0015】実施例1～4、比較例1～2

図1に示した装置を用い、真空ポンプ7を作動させて減圧容器1の系内を一旦 0.01 Torr 以下に減圧したのち、雰囲気ガスボンベ4から供給ラインを介してHeガスを 50 ml/min の流量で導入し、ついで圧力調整バルブ6を制御して減圧容器1の雰囲気系内圧を所定の減圧度に保持した。引き続き、電源10から 2 Kw の電力を黒鉛電極棒（炭素含有率；99.99%、外径 8 mm ）11、12に供給し、電極ギャップ間にアーク放電を発生させた。この状態で黒鉛電極棒11、12は白熱して加熱気化し、炭素蒸気となって導出管9により吸引され、冷却回収装置8に至って急冷再凝固してフィルターバッグにより捕集回収された。

【0016】このようにして得られた黒色粉末の回収粉末量、窒素吸着比表面積およびX線回折による結晶面間隔 (d_{111}) を測定し、その結果を減圧容器の内圧条件と対比させて表1に示した。また、実施例1で得られた黒鉛質超微粉の粒子構造を透過型電子顕微鏡で撮影した拡大写真（倍率；300000倍）を図2に示す。

【0017】

【表1】

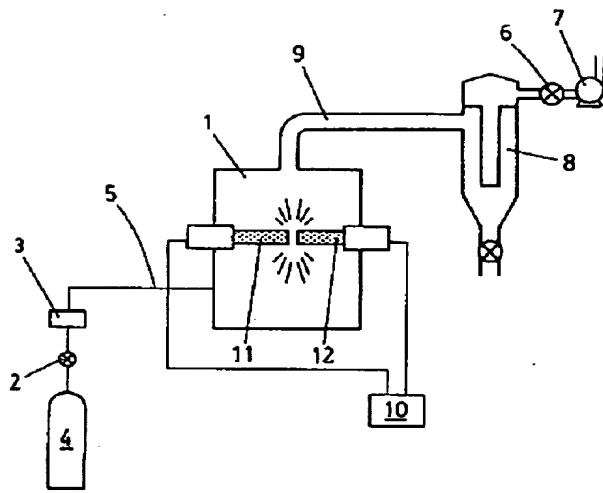
断面説明図である。

【図2】実施例1による黒鉛質超微粉の粒子構造を示した透過型電子顕微鏡写真（拡大倍率；300000倍）である。

【符号の説明】

- 1 減圧容器
- 2 バルブ
- 3 流量計
- 4 雰囲気ガスボンベ
- 5 供給ライン
- 6 圧力調整バルブ
- 7 真空ポンプ
- 8 冷却回収装置
- 9 導出管
- 10 電源
- 11 黒鉛電極棒
- 12 黒鉛電極棒

【 図 1 】



【 図 2 】

図面代用写真



写真